



(19) RU (11) 2 120 626 (13) C1
(51) МПК⁶ G 01 N 27/62, 27/68

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97109069/25, 03.06.1997

(46) Дата публикации: 20.10.1998

(56) Ссылки: RU 2029302 C1, 20.02.95. RU 2043623 C1, 10.09.95. GB 1194964 A1, 17.06.70. US 5153519 A, 06.10.92. FR 1593418 A1, 03.07.70. DE 1276370 A1, 29.08.68.

(71) Заявитель:
Конструкторско-технологический институт
геофизического и экологического
приборостроения СО РАН

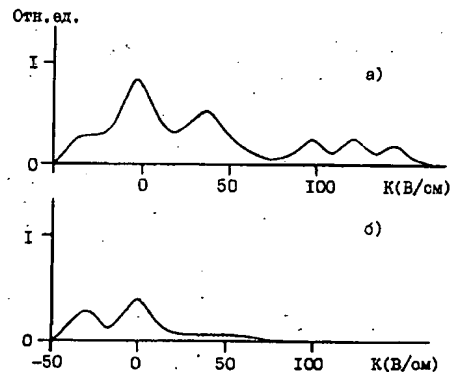
(72) Изобретатель: Буряков И.А.,
Крылов Е.В.

(73) Патентообладатель:
Конструкторско-технологический институт
геофизического и экологического
приборостроения СО РАН

(54) СПОСОБ АНАЛИЗА МИКРОПРИМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

(57) Реферат:

Анализируемую смесь ионизируют газовым разрядом емкостного типа и регистрируют образующиеся заряженные частицы. Разряд возбуждают переменным высокочастотным электрическим полем в электрически изолированном объеме газа. За счет снижения уровня шума и увеличения эффективного объема ионизации повышается чувствительность анализа, уменьшается предел обнаружения и увеличивается динамический диапазон. 2 з.п. ф-лы, 1 ил.



RU 2 120 626 C1

RU 2 120 626 C1

Изобретение относится к области газового анализа и может быть использовано для обнаружения микропримесей веществ в газовых смесях, в частности, в атмосферном воздухе. Кроме того, изобретение может быть использовано при разработке чувствительных детекторов для газовой хроматографии.

Известен способ анализа микропримесей веществ в газовых смесях, заключающийся в ионизации микропримесей веществ возбужденными или ионизированными частицами, возникающими при воздействии β -излучения на нейтральные частицы газовой смеси, и регистрации ионного тока [1].

Недостатками известного способа являются

- радиационная опасность непосредственно при его использовании и потенциальная опасность радиационного загрязнения окружающей среды;

- высокий уровень шумов, обусловленный неизбирательным характером процессов ионизации и возбуждения, и, как следствие, высокий предел обнаружения и малый линейный динамический диапазон;

- нестабильность аналитических характеристик из-за осаждения мешающих примесей (паров воды, продуктов испарения неподвижной фазы колонки и т.п.) на β -источнике.

Известен также способ анализа микропримесей веществ в газовых смесях, в котором для ионизации и возбуждения используется ультрафиолетовое (УФ) излучение [2].

Недостатками данного способа являются

- ограниченная величина максимальной энергии фотонов (10,5 эВ), недостаточная для возбуждения и ионизации большого числа веществ, представляющих интерес для анализа, например, CCl_4 -11,47 эВ; CFCl_3 -11,77 эВ; CH_2Cl_2 -11,35 эВ; CH_3Br -10,53 эВ; CH_3OH -10,85 эВ и т.д.

- нестабильность аналитических характеристик из-за осаждения мешающих примесей (паров воды, продуктов испарения неподвижной фазы колонки и т.п.) на УФ-источнике.

- зависимость чувствительности от концентрации паров воды, что сужает область его применения, в частности проблематично применение указанного способа для анализа атмосферного воздуха.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ анализа микропримесей веществ в газовых смесях, заключающийся в пропускании газа-носителя через промежуток, в котором поддерживают импульсный искровой разряд, передаче частицам газа-носителя в результате воздействия импульсного искрового разряда энергии, достаточной для возбуждения этих частиц, подаче анализируемого газа через отдельный ввод в камеру ионизации и смешивании его с газом-носителем, содержащим возбужденные частицы, ионизации частиц микропримесей возбужденными частицами газа-носителя и регистрации заряженных частиц (ионов или электронов) или их характеристик (например, эмиссии фотонов) [3].

Недостатками известного способа являются

1. высокий уровень шумов, уменьшающий

динамический диапазон и повышающий предел обнаружения, обусловленный:

- ионизацией продуктов эрозии разрядных электродов, испаряющихся в газ-носитель вследствие высокой плотности тока искрового разряда;

- ионизацией примесей паров воды, постоянных газов вследствие неизбирательного характера процесса возбуждения частиц газа-носителя искровым разрядом.

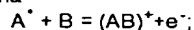
2. Сравнительно низкая чувствительность из-за малого эффективного объема разряда, обусловленного канальным механизмом протекания тока в искровом разряде, т.е. существованием четко выраженной области малого объема, внутри которой течет ток и происходит образование заряженных частиц и возбужденных атомов газа-носителя.

Причиной этих недостатков являются особенности возникновения и протекания газового разряда, возбуждаемого постоянным или низкочастотным (импульсным) электрическим полем при атмосферном давлении. Чтобы за время импульса (в прототипе $t_{\text{имп}} \approx 10$ мкс) возник газовый разряд, напряженность поля должна быть существенно выше пробойной. Поэтому при воздействии электрического поля такой напряженности на газовый промежуток происходит лавинообразное нарастание плотности электронного тока. Вследствие высокой напряженности поля энергии электронов достаточно для возбуждения и ионизации атомов и молекул всех компонентов газа-носителя, что и происходит в известном техническом решении.

Так например, при использовании в качестве газа-носителя воздуха ионизируются практически все основные компоненты, имеющие сравнительно низкие потенциалы ионизации: N_2 - 15,58 эВ; CO_2 - 13,8 эВ; O_2 - 12,2 эВ; H_2O - 12,6 эВ. Это является причиной большой величины фоновых токов и, следовательно, большого уровня шума.

При использовании инертных газов, которые в достаточном количестве содержат мешающие примеси постоянных газов и паров воды, происходит ионизация этих примесей в искровом разряде: N_2 ; CO_2 ; O_2 ; H_2O ; N_2 -15,43 эВ

Кроме того, инертные газы с большой вероятностью образуют молекулярные ионы в результате реакций ассоциативной ионизации типа



где A^+ - атом инертного газа, возбужденный выше уровня метастабильного терма;

B - атом инертного газа, находящийся в основном состоянии;

e^- - электрон с потенциалами появления, например He_2^+ -23,2 эВ; Ar_2^+ -15,1 эВ; ArKr^+ -14,0 эВ; KrXe^+ -12,3 эВ; Xe_2^+ -11,2 эВ.

Для сравнения средняя энергия возбуждения метастабильного терма атомов: He - 20,16 эВ; Ne - 16,57 эВ; Ar - 11,6 эВ; Kr - 10,6 эВ; Xe - 9,6 эВ.

Вследствие вышесказанного в инертных газах импульсный искровой разряд, кроме возбуждения атомов инертного газа, вызывает сильную ионизацию частиц примесей и инертного газа, что увеличивает

фоновый ток и уровень шума.

К тому же положительные ионы, образующиеся недалеко от катода, под действием поля бомбардируют катод, вызывая испарение его материала в поток газа-носителя. Испаряющиеся частицы, представляющие собой ионы, увеличивают фоновый ток и уровень шума.

При атмосферном давлении ($p \approx 760$ мм рт.ст.) и больших промежутках между разрядными электродами ($d \approx 2$ мм, как в прототипе), когда выполняется критерий $rxd \geq 200$ мм рт.ст.см, распространение разряда происходит вдоль узкого канала с радиусом $\approx 10^{-2}$ см, имеющим малый объем, в котором происходит ионизация анализируемых ионов. Молекулы, не прошедшие через канал, не ионизируются и, следовательно, не регистрируются. Малый эффективный объем разряда не обеспечивает полной ионизации анализируемых веществ.

Целью предлагаемого изобретения является уменьшение предела обнаружения, расширение динамического диапазона и повышение чувствительности за счет снижения уровня шума и увеличения эффективного объема разряда.

Поставленная цель достигается тем, что в способе анализа микропримесей веществ в газовых смесях, заключающемся в ионизации анализируемых микропримесей и регистрации заряженных частиц, ионизацию проводят газовым разрядом емкостного типа, возбуждаемым переменным, высокочастотным электрическим полем, в электрическом изолированном объеме газа. Переменное высокочастотное электрическое поле поддерживают либо импульсно, либо постоянно.

При воздействии переменного высокочастотного электрического поля на газовый промежуток, как предлагается в заявляемом техническом решении, возникновение пробоя и бурное размножение электронов происходит только при амплитудных значениях напряженности поля. За такое короткое время ионизация мешающихся примесей и частиц газа-носителя происходит в значительно меньшей степени (чем в прототипе). В течение некоторого промежутка времени после прохождения амплитудного значения напряженности поля критерий возникновения пробоя не выполняется и ионизации мешающих примесей и частиц газа-носителя не происходит, но энергия поля еще достаточна для селективной ионизации или возбуждения частиц микропримесей.

В таком поле (знакопеременном и высокочастотном) практически не происходит бомбардировки электродов ионами (основная масса ионов не успевает достичь электродов) и испарения продуктов эрозии в газ-носитель. Это приводит к уменьшению фонового тока и уровня шума.

В таком поле электроды могут близко располагаться друг к другу и, следовательно, $rxd \ll 200$ мм рт.ст.см. При выполнении этого неравенства распространение разряда происходит по всей площади противоположащих электродов, что позволяет увеличивать их размеры и объем ионизации. Это повышает чувствительность анализа.

Пример 1. Ионизация благородными газами.

При приложении к промежутку, через который прокачивался аргон высокой чистоты (ТУ-6-21-12-94), импульсного (длительность импульсов 10 мкс (прототип) и переменного высокочастотного (13,57 МГц) (предлагаемое техническое решение) электрических полей возникал газовый разряд. При внесении в поток аргона паров толуола концентрацией 100 ppm были зарегистрированы следующие величины токов.

Прототип: сигнал (А) $1 \cdot 10^{-8}$; фоновый ток (А) $2 \cdot 10^{-10}$; уровень шума (А) $4 \cdot 10^{-11}$;

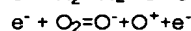
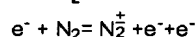
Предлагаемое решение: сигнал (А) $3 \cdot 10^{-8}$; фоновый ток (А) $1 \cdot 10^{-10}$; уровень шума (А) $1 \cdot 10^{-11}$.

Полученные результаты объясняются тем, что в переменном высокочастотном электрическом поле электроны эффективно размножаются при амплитудных значениях поля. Как только напряженность поля становится меньше, разряд гаснет, но напряженность поля в течение некоторого промежутка времени еще достаточна для ускорения электронов до энергий, необходимых для возбуждения атомов аргона, но недостаточна для ионизации мешающих примесей и атомов аргона. Возбужденные атомы аргона в свою очередь селективно ионизируют частицы микропримесей. Это приводит к уменьшению фонового тока и уровня шума. Уменьшение уровня шума обеспечивает уменьшение предела обнаружения и расширение динамического диапазона.

Повышение чувствительности происходит благодаря возможности использования разрядных электродов большей площади.

Пример 2. Ионизация в воздухе.

При ионизации в воздухе ситуация подобна вышеописанной. При амплитудных значениях поля происходит бурное размножение электронов, бомбардировка электронами частиц воздуха и протекания реакций ионизации таких же, как и в постоянном поле



При уменьшении напряженности поля разряд гаснет и энергии электронов недостаточно для диссоциации и ионизации частиц газа-носителя, а образование, например, отрицательных ионов происходит посредством реакции прилипания электронов к частицам, имеющим высокое сродство к электрону (в воздухе O_2), которые в свою очередь вступают в ионмолекулярные реакции с частицами анализируемых микропримесей. В результате применения высокочастотного поля происходят уменьшение фонового тока воздушных ионов и упрощение их спектрального состава. На чертеже приведены спектры подвижности воздуха (K (В/см) напряженность компенсирующего поля, являющаяся характеристикой типа иона), полученные при разложении фонового тока на отдельные типы ионов, получаемые по ионизации дуговым разрядом (а) и высокочастотным разрядом емкостного типа (б). Из чертежа видно, что при высокочастотном разряде

RU 2 1 2 0 6 2 6 C 1

спектр значительно [redacted] де: отсутствуют некоторые типы ионов, а величина других уменьшилась.

Высокочастотный разряд может поддерживаться импульсно или постоянно. С увеличением длительности импульса происходит увеличение концентрации ионов анализируемых веществ, что увеличивает чувствительность анализа. Однако с увеличением длительности импульса возрастает и степень ионизации мешающих примесей газа-носителя и, следовательно, уровень шума. Для каждого типа газа-носителя существует оптимальное время действия высокочастотного электрического поля, включая и непрерывное.

Источники информации

1. Авторское свидетельство СССР 569943, кл. G 01 N 31/08. Ионизационный детектор для газовой хроматографии.

2. Пат. Евр., 184892, кл. G 01 N 27/68.

Ионизационный де[redacted] для газовой хроматографии и метод.

3. Пат. США, 5153519, кл. G 01 N 27/62, Возбуждение высоковольтной вспышкой и ионизационная детектирующая система.

Формула изобретения:

1. Способ анализа микропримесей веществ в газовых смесях, заключающийся в ионизации частиц микропримесей и регистрации заряженных частиц, отличающийся тем, что ионизацию проводят газовым разрядом емкостного типа, возбуждаемым переменным высокочастотным электрическим полем в электрически изолированном объеме газа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что переменное высокочастотное поле поддерживают импульсно.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что переменное высокочастотное поле поддерживают постоянно.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2 1 2 0 6 2 6 C 1